

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-42017

(P2004-42017A)

(43) 公開日 平成16年2月12日(2004.2.12)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード (参考)

B 0 1 D 71/02

B 0 1 D 71/02 5 0 0

4 D 0 0 6

B 0 1 D 53/22

B 0 1 D 53/22

4 E 0 0 4

B 0 1 D 69/06

B 0 1 D 69/06

4 G 1 4 0

B 2 2 D 11/00

B 2 2 D 11/00 D

B 2 2 D 11/06

B 2 2 D 11/06 3 6 0 B

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2003-45444 (P2003-45444)
 (22) 出願日 平成15年2月24日 (2003.2.24)
 (31) 優先権主張番号 特願2002-144723 (P2002-144723)
 (32) 優先日 平成14年5月20日 (2002.5.20)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(出願人による申告) 国等の委託研究の成果に係る特許出願 (平成14年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「固体高分子形燃料電池システム技術開発事業」委託研究、産業活力再生特別措置法第30条の適用を受けるもの)

(71) 出願人 000239426
 福田金属箔粉工業株式会社
 京都府京都市下京区松原通室町西入中野之町176番地

(71) 出願人 591112625
 井上 明久
 宮城県仙台市青葉区川内元支倉35番地
 川内住宅11-806

(74) 代理人 100068032

弁理士 武石 靖彦

(74) 代理人 100080333

弁理士 村田 紀子

(74) 代理人 100110331

弁理士 ▲吉▼▲崎▼ 修司

最終頁に続く

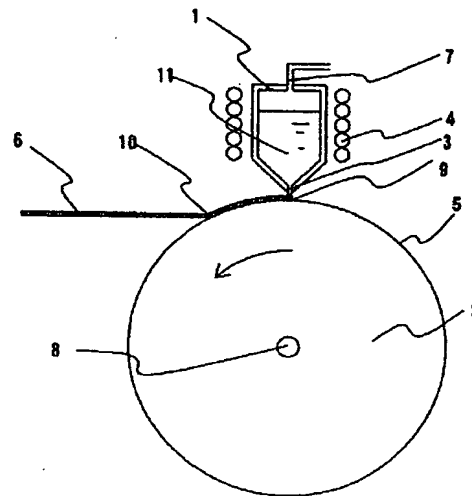
(54) 【発明の名称】 水素分離膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】優れた水素透過性及び耐水素脆化性を有した水素透過膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】アモルファス結晶構造を有するニオブ合金箔から成り、当該ニオブ合金箔が、第1添加元素としてのNi、Co及びMoから成る群から選択される少なくとも1種類以上を5～65原子%と、第2添加元素としてのV、Ti、Zr、Ta及びHfから成る群から選択される少なくとも1種類以上を0.1～60原子%と、必須構成元素としての残部のNbより成り、第3添加元素としてAl及び/又はCuが0.01～20原子%含有されても良い。このような合金箔を製造する際には、前記の組成より成る金属配合物を調製した後、当該金属配合物を不活性ガス中で融点以上に加熱、熔融し、液体急冷法を用いて膜状 (箔状) に加工する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項1】

アモルファスの結晶構造を有するニオブ合金から成ることを特徴とする水素分離膜。

【請求項2】

前記ニオブ合金が、第1添加元素としてのNi、Co及びMoから成る群から選択される少なくとも1種類以上を5～65原子%と、第2添加元素としてのV、Ti、Zr、Ta及びHfから成る群から選択される少なくとも1種類以上を0.1～60原子%と、必須構成元素としての残部のNbとから成るものであることを特徴とする請求項1に記載の水素分離膜。

【請求項3】

前記ニオブ合金が、さらに第3添加元素としてAl及び／又はCuを0.01～20原子%含有していることを特徴とする請求項2に記載の水素分離膜。

【請求項4】

アモルファスニオブ合金から成る水素分離膜を製造するための方法であって、第1添加元素としてのNi、Co及びMoから成る群から選択される少なくとも1種類以上を5～65原子%と、第2添加元素としてのV、Ti、Zr、Ta及びHfから成る群から選択される少なくとも1種類以上を0.1～60原子%と、必須構成元素としての残部のNbとを配合することにより得られた金属配合物を不活性ガス中で融点以上に加熱、溶融し、液体急冷法を用いて膜状に加工することを特徴とする水素分離膜の製造方法。

【請求項5】

前記金属配合物中に、さらに第3添加元素としてAl及び／又はCuを0.01～20原子%を配合させることを特徴とする請求項4に記載の水素分離膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池や半導体関連分野において使用される水素精製装置の水素透過膜（メンブレン）に有用な金属箔（ニオブ合金箔）、及び当該金属箔を製造するための方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、地球温暖化対策の一つとして、水素精製装置やこれを利用した燃料電池の実用化並びにその普及が望まれている。このような水素精製装置は、第1室と第2室とを有しており、この第1室はメンブレンを介して第2室と隔離されている。そして、第1室に水素を含むガスを流すと、メンブレンは水素を実質的に透過する役割と果たし、水素が富化されたガスが第2室に集まり、不純物（COやCO₂等）を含むガスが第1室に残留するようになっている。このように、水素精製装置のメンブレンには、いわゆる水素透過性が要求される。

従来、このようなメンブレンとして、水素吸蔵性を有するパラジウム合金（Pd-Ag等）箔が使用されていた。パラジウム合金箔は優れた水素透過性を有しているが、パラジウムは比較的高価であるため、パラジウム合金箔よりも安価な材料から成る代替製品が求められている。

そして、パラジウム合金の代替材料としてバナジウム合金やニオブ合金が検討されてきた（例えば特許文献1～4参照）。

【0003】

【特許文献1】

特開平1-262, 924号公報

【特許文献2】

特開平4-29, 728号公報

【特許文献3】

特開平11-276, 866号公報

10

20

30

40

【特許文献4】

特開2000-159,503号公報

【0004】

しかしながら、上記特許文献1～4に記載される合金はいずれも圧延性に乏しく、圧延成型によって合金箔を作製しようとする、特殊な圧延条件や焼鈍工程の繰り返しが必要となり生産コストが上がってしまう。また、箔を作製する際に焼鈍を繰り返すと、箔中の元素分布が偏析する場合がある。また、このような作業は合金の酸化を防止するために不活性ガス雰囲気中で行われなければならないが、圧延工程や焼鈍工程を不活性ガス雰囲気中で行おうとすると装置が大型化する。また圧延成型されたバナジウム合金箔やニオブ合金箔は靱性が低く、加工性や耐久性に乏しい。

10

尚、ニオブ合金箔については、これまでに、耐水素脆化性を高めるためにTa、Co、Mo、Ni等を添加することが知られているが（上記特許文献4参照）、例えばNiの場合、冷間圧延法によりニオブ合金箔を製造する際、ニオブに対するNiの割合が10～20重量%を越えると水素透過性が著しく低下するという問題点があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は、耐水素脆化性、水素透過性および加工性に優れ、しかも箔中の元素分布の偏析を回避でき、水素精製装置のメンブレンとして有用なニオブ合金箔、及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

20

本願発明者は上記の課題を解決すべく検討を重ねた結果、上記の課題は、特定の合金組成を有したアモルファス結晶構造のニオブ合金から成る、非Pd元素を主成分とした水素分離膜によって解決できることを見出した。

以下に本発明を更に詳細に説明する。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の水素分離膜は、第1添加元素としてのNi、Co及びMoから成る群から選択される少なくとも1種類以上を5～65原子%と、第2添加元素としてのV、Ti、Zr、Ta及びHfから成る群から選択される少なくとも1種類以上を0.1～60原子%と、必須構成元素としての残部のNbとから成るアモルファスニオブ合金より成る。このようなニオブ合金は、良好な耐水素脆化性及び水素透過性を有しており、水素精製装置のメンブレンとして有用である。

30

【0008】

本発明において、ニオブ合金中に配合される第1添加元素としてのNi、Co及びMoの合計量は5～65原子%であり、10～50原子%が好ましく、20～40原子%が特に好ましく、このような範囲内でNi、Co及びMoを含むニオブ合金は良好な耐水素脆化性を示す。本発明において第1添加元素がNiである場合には、20～40原子%の組成比率であることが好ましい。

【0009】

また本発明において、第2添加元素としてニオブ合金中に配合されるV、Ti、Zr、Ta及びHfの合計量は0.1～60原子%であり、10～50原子%が好ましく、20～40原子%が特に好ましい。これらの添加元素の少なくとも1種を上記の範囲でニオブ合金中に添加することにより、得られるニオブ合金箔の水素透過性を高めることができる。

40

【0010】

更に本発明では、第3添加元素としてニオブ合金中にAl及び／又はCuを配合しても良く、これら元素を添加することで耐水素脆化性を一層改良することができ、これら金属の好ましい組成比率は0.01～20原子%であり、0.1～5重量%が特に好ましい。

【0011】

本発明の水素分離膜には、上記の添加元素の他に必須構成元素としてのNbが含まれるが

50

、合金中のNbの組成比率としては15～70原子%が好ましく、25～50原子%が特に好ましい。

又、本発明において好ましいNb合金組成としては、Nb-Ni-Zr系、Nb-Ni-Zr-Al系、Nb-Ni-Ti-Zr系、Nb-Ni-Ti-Zr-Co系、Nb-Ni-Ti-Zr-Co-Cu系、Nb-Co-Zr系などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

本発明において好ましいNb:Niの比率(原子%比)は適宜選択できるが、1:0.8～1.2が好ましく、1:1前後が特に好ましい。

【0012】

次に、本発明の水素分離膜を製造するための方法について説明する。本発明の製造方法においては、まず、上記の組成比率にて必須構成元素であるNb、第1添加元素、第2添加元素、及び必要に応じて第3添加元素を準備し、これらの構成金属より成る金属配合物を不活性ガス中で融点以上に加熱して熔融し、この熔融物を液体急冷法を用いて膜状(箔状)に加工する。この際、箔状に加工する方法としては、その底部にスリットを有する坩堝を使用して、前記の組成より成るニオブ合金の熔融物を調製し、円柱体から成り、その中心軸がスリットと平行に配置されたロールを回転し、熔融物をスリットから、回転している前記ロールのロール面に向けて噴出させて、スリットから噴出された熔融物を急激に冷却し、ロール面上で凝固したニオブ合金を、ロール面から連続的に剥離して箔を得る方法が好ましい。

【0013】

図1は、本発明の水素分離膜を製造する際に使用される装置の好ましい具体例であるが、この装置は概念的に示されたものであって、これに限定されるものではない。

図1に示した装置(合金箔製造装置)における坩堝1は凹部と蓋部とから成り、その内部を密閉できるようになっている。この坩堝1の材質は特に限定されないが、坩堝1は、凹部内に仕込まれたニオブ合金を熔融するような高温に耐え、しかもその熔融物(熔湯)と化学的に反応しない材料から構成される。好適な坩堝1の材質としては、例えば窒化ホウ素系セラミックが挙げられる。

【0014】

そして、このような坩堝1の周囲には、坩堝内を加熱するための加熱手段が設けられている。この加熱手段は、坩堝内をニオブ合金の融点以上に加熱できるものであれば、特に限定されない。図1に示す装置では、加熱手段として高周波コイルから成る高周波誘導加熱器4が設けられている。この高周波誘導加熱器4によると、坩堝内の熔融物は対流して攪拌されるので温度分布を均一に保ちながらニオブ合金を急速に熔融することができる。なお、坩堝内に熱電対を配置すると、坩堝内のニオブ合金の熔融物の温度を確認することができる。

【0015】

本発明によると、坩堝1はガスの注入口7を備えている。そして、坩堝内に仕込まれたニオブ合金が完全に熔融すると、この注入口7からガスが注入されて、坩堝内が加圧されるようになっている。

この注入口7から注入されるガスは不活性のものであり、熔融したニオブ合金の酸化が防止されている。特に好適な不活性ガスとしては、例えば窒素、ヘリウム、アルゴンおよび水素が挙げられるが、これらの中でも、アルゴンガスが特に好ましい。

なお、ここで、坩堝内にガスを注入した時の坩堝内の圧力は、特に限定されないが、坩堝内の圧力は0.01～0.1MPaになっていることが好ましい。

【0016】

本発明によると、坩堝の底部にはスリット3が設けられている。スリット3は、坩堝内の熔融物を、後述の回転するロール2のロール面5に向けて吹き付けることができるようになっている。このスリットは、通常、坩堝内に仕込まれたニオブ合金が完全に熔融するまでは、塞がれている。このスリットを塞ぐための手段は、特に限定されない。なお、本発明において、スリットは、必ずしも図1に示すように、坩堝の底部からノズルのように突

き出した形状になっている必要はない。

スリット3の幅は特に限定されないが、スリットは0.1～0.6mm、更には0.2～0.5mm、最適には0.3～0.4mmの幅を有していることが好ましい。これによって、所望の厚みを有する箔を得ることができる。一方、スリット3の長さも特に限定されず、スリットの長さはロールの寸法に応じて適宜設計変更することができる。

【0017】

図1に示すように、本発明によると、スリットよりも下方には円柱体のロール2が配置されている。このロール2はその中心軸8が坩堝のスリット3と平行になるように配置されており、しかもロールはその中心軸8を中心として回転するように取り付けられている。そして、スリット3から噴出された溶融物（熔湯）11は、回転しているロール面5に向
10
けて吹き付けられるようになっている。即ち、スリットから噴出された溶融物は、ロール面上の第1の地点9でロール面と接触して急激に冷却されて、ロール面上において箔層を形成する。ロールは一定の回転速度で回転しており、箔層はロール面上の第2の地点10において連続的に剥離されて、箔6が得られるようになっている。剥離された箔はチャンパー（図示せず）内に集められるようになっている。

なお、本発明において、スリット3とロール2との相対的な位置関係は、特に限定されず、スリット3とロールの中心軸とが平行になっており、しかもスリットの噴出方向にロール面が位置していればよい。

【0018】

なお、本発明は、図1に示す如く1個のロール2から成る装置（単ロール型装置）を使用
20
する場合に限定されず、図2に示すように2個のロール5'、5''を備えた装置（双ロール型装置）を用いても良い。

図2に示す装置の場合、第1のロール2'は第2のロール2''と平行に配置され、第1のロール2'および第2のロール2''は、下方に向かって互いに内向きに回転している。そして、坩堝内の溶融物が、スリット3から第1のロールと第2のロールの間に向けて噴出させると、この溶融物は第1のロール2'と第2のロールの2''いずれか一方または両方と接触して急速に冷却され、これによってロール面5'、5''上に箔層を形成するようになっている。そして、ロール面上に形成された箔層は連続的に剥離されて箔が得られるようになっている。

【0019】

本発明によると、ロール2、2'および2''は、スリット3から噴出された溶融物を急速
30
に冷却する必要があるため、銅などの熱伝導率の高い材料から構成されている必要がある。なお、ロールの内部には水などの冷却液を通すための孔が形成されていてもよい。

【0020】

また本発明によると、ロール面5は連続している必要がある。また、ロール面は、十分な平滑性を有しており、ロール面上で形成された箔層が容易に剥離できるようになっている。

【0021】

本発明においてロール2の回転速度は、特に限定されないが、ロール面5が450～3000m/分で移動するように、ロール2が回転されていることが好ましい。これによって、スリットから噴出された溶融物を急速に冷却することができ、アモルファス結晶構造を
40
有する良好な箔を作製することができる。

【0022】

本発明によると、溶融物の噴出量やスリットの幅やロールの回転速度等を調整することによって、得られるニオブ合金箔の厚さを自由に設計変更することができる。本発明において、得られるニオブ合金箔の厚さは、特に限定されないが、5～1000μmになっている。特に、本発明において得られるニオブ合金箔の厚さが5～40μmである場合、この箔を構成するニオブ合金はアモルファスとなる。アモルファスのニオブ合金の箔は、水素精製装置のメンブレンとして特に有用である。

【0023】

本発明によると、坩堝やロールを含む装置は、アルゴンなどの不活性ガス中に配置されており、これによって、得られるニオブ合金箔の酸化を防止することができる。

【 0 0 2 4 】

【実施例】

図 1 に例示した構造の単ロール型の合金箔製造装置を使用して、ニオブ合金の箔を作製した。

坩堝 1 は、窒化ホウ素系セラミックから成り、幅 0 . 4 mm および長さ 3 0 mm のスリットを有していた。ロール 2 は、銅からなり、直径 3 0 0 mm で長さ 8 0 mm の寸法を有していた。ロール面 5 とスリット 3 との距離は 0 . 5 mm であった。ロールを水で冷却した。ロールの回転数を 1 5 0 0 r p m に設定した。

10

坩堝内に、5 0 N b - 4 0 N i - 1 0 Z r (原子 %) のニオブ合金を仕込んだ。坩堝内を 1 7 5 0 ℃ に加熱して、ニオブ合金を完全に溶融した。その後、坩堝内にアルゴンガスを注入して、溶融物をスリットから噴出させてロール面上に箔層を形成し、この箔層をロールから連続的に剥離して厚さ 0 . 0 3 mm のニオブ合金箔 (実施例 1) を得た。坩堝内の圧力は 0 . 0 5 M P a であった。

また同様にして、以下の表 1 に示した合金組成により本発明に従う実施例 2 ~ 1 9 の合金箔を作製した。

一方、比較例として、以下の表 2 に示した合金組成により比較例 1 ~ 8 の合金箔を作製した。

【 0 0 2 5 】

【表 1】

20

実施例

No.	系	組成 (at%)	組成 (at%)			
			Nb	添加1	添加2	添加3
1	Nb-Ni-Zr	Nb ₅₀ Ni ₄₀ Zr ₁₀	50	Ni:40	Zr:10	
2		Nb ₄₅ Ni ₄₅ Zr ₁₀	45	Ni:45	Zr:10	
3		Nb ₄₀ Ni ₄₀ Zr ₂₀	40	Ni:40	Zr:20	
4		Nb ₃₅ Ni ₃₅ Zr ₃₀	35	Ni:35	Zr:30	
5		Nb ₃₀ Ni ₃₀ Zr ₄₀	30	Ni:30	Zr:40	
6		Nb ₃₂ Ni ₄₈ Zr ₂₀	32	Ni:48	Zr:20	
7		Nb ₂₈ Ni ₄₂ Zr ₃₀	28	Ni:42	Zr:30	
8		Nb ₂₄ Ni ₃₆ Zr ₄₀	24	Ni:36	Zr:40	
9		Nb ₂₀ Ni ₃₀ Zr ₅₀	20	Ni:30	Zr:50	
10		Nb ₂₀ Ni ₆₀ Zr ₂₀	20	Ni:60	Zr:20	
11		Nb ₂₅ Ni ₆₅ Zr ₁₀	25	Ni:65	Zr:10	
12	Nb-Ni-Zr-Al	Nb ₁₈ Ni ₅₄ Zr ₁₆ Al ₁₀	18	Ni:54	Zr:18	Al:10
13	Nb-Ni-Ti-Zr	Nb ₂₀ Ni ₆₀ Ti ₁₅ Zr ₅	20	Ni:60	Ti:15, Zr:5	
14		Nb ₂₈ Ni ₃₈ Ti ₁₀ Zr ₃₀	28	Ni:38	Ti:5, Zr:30	
15		Nb ₃₂ Ni ₄₈ Ti ₁₀ Zr ₁₀	32	Ni:48	Ti:10, Zr:10	
16	Nb-Ni-Ti-Zr-Co	Nb ₂₀ Ni ₆₈ Ti ₁₀ Zr ₅ Co ₈	20	Ni:55, Co:5	Ti:15, Zr:5	
17	Nb-Ni-Ti-Zr-Co-Cu	Nb ₂₀ Ni ₆₃ Ti ₁₀ Zr ₅ Co ₈ Cu ₃	20	Ni:53, Co:6	Ti:10, Zr:8	Cu:3
18	Nb-Co-Zr	Nb ₄₅ Co ₄₅ Zr ₁₀	45	Co:45	Zr:10	
19		Nb ₃₀ Co ₃₈ Zr ₃₂	30	Co:35	Zr:35	

10

20

30

【 0 0 2 6 】

【 表 2 】

比較例

No.	系	組成 (at%)	組成 (at%)			
			Nb	添加1	添加2	添加3
1	Nb-Ni		40	Ni: 60		
2		Nb ₄₀ Ni ₆₀	70	Ni: 30		
3	Nb-Co		60	Ni: 40		
4		Nb ₆₀ Co ₄₀	85	Ni: 15		
5	Nb-Ni-Zr		10	Ni: 80	Zr: 10	
6	Nb-Ni-V		15	Ni: 15	V: 70	
7	Nb-Ni-Zr-Al		14	Ni: 42	Zr: 14	Al: 30
8	Nb-Ni-V-X		15	Ni: 15	V: 30、Zr: 40	

10

20

30

40

50

【 0 0 2 7 】

そして、上記により得られた実施例 1 ～ 19 の合金箔、及び比較例 1 ～ 8 の合金箔について、以下の評価項目および測定方法により特性評価を行った。

表面状態；顕微鏡で観察し、表面の平滑性を評価した。

ピンホールの有無；油性赤色染料を溶媒に 1 g / L の濃度で溶解させた染料液を用意し、十分に換気されたドラフト内において吸取紙の上にサンプルを置き、サンプルの上にブラシで染料液を塗布した。5 分経過後にサンプルを取り除いて吸取紙に染色点が形成されているか否かを確認した。

箔中の元素分布の偏析の有無；E P M A（表面元素分析）によって、箔中の元素分布の偏析の有無を調べた。

結晶構造；X 線回析法により結晶構造を分析した。

水素透過性能；実施例 7 及び 8 の合金箔、比較例 1 及び 5 の合金箔については、各合金箔を気体透過測定セルに固定して 400℃ に加熱し、その片側に水素ガスを流通させ、反対側に透過した水素のガス流量を測定した。

【 0 0 2 8 】

その結果、上記により得られた実施例 1 ～ 1 9 の合金箔はいずれも均一な厚みを有しており、表面状態も良好で、ピンホールも確認されなかった。その上、合金箔中の元素分布の偏析もなく、しかもその結晶構造はアモルファス（非晶質）であり、優れた水素透過性及び耐水素脆化性を有し、水素精製装置のメンブレンとして有用であることも確認された。これに対し、比較例 1 ～ 8 の合金箔については、比較例 6 及び 8 の場合、箔にすることができずアモルファスの箔帯とならない。又、比較例 4 及び 7 の場合、箔になるがアモルファスとならず、比較例 1、2、3 及び 5 の場合は、アモルファスの良好な箔帯となったが、水素透過量が著しく低かった（図 3 参照）。

又、図 3 に示した実施例 7 及び 8 の合金箔、比較例 1 及び 5 の合金箔についての水素透過性能のグラフから、測定温度 4 0 0 ℃において、 $Nb_{28}Ni_{42}Zr_{30}$ （実施例 7）

は $1.3 \times 10^{-8} [mol \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot Pa^{-1/2}]$ 、 $Nb_{32}Ni_{48}Zr_{20}$ （実施例 8）は $6.4 \times 10^{-9} [mol \cdot m^{-1} \cdot sec^{-1} \cdot Pa^{-1/2}]$

の高い水素透過係数をそれぞれ示し、本発明の水素透過膜は、比較例 1 及び 5 の合金箔よりも著しく優れた水素透過性能を有していることがわかった。

【 0 0 2 9 】

【発明の効果】

アモルファス結晶構造を有する本発明の水素透過膜は、水素のみを選択的に高い効率で透過する能力を有し、水素雰囲気中でも十分な強度及び安定性を有しており、燃料電池や半導体関連分野において使用される水素精製装置の水素透過膜として特に有用である。

また、本発明の製造方法を用いることによって、これまでの圧延法では加工が困難であった組成のニオブ合金箔が比較的簡単に製造でき、圧延法では水素透過性が低下するような組成（例えば Nb に対する Ni の割合が 2 0 重量％を越える組成）の場合であっても、水素透過性の低下を起こすことなく、耐水素脆化性に優れた水素精製装置用の水素透過膜が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明のニオブ合金箔を製造する装置を示した図である。

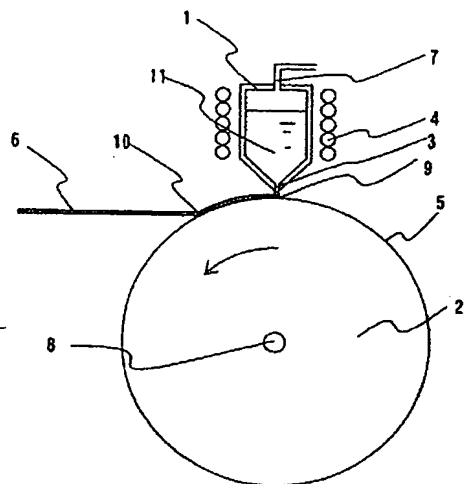
【図 2】本発明のニオブ合金箔を製造する装置を示した図である。

【図 3】実施例 7 及び 8 で得られた本発明の水素分離膜と、比較例 1 及び 5 で得られた水素分離膜との水素透過性能の比較を示した図である。

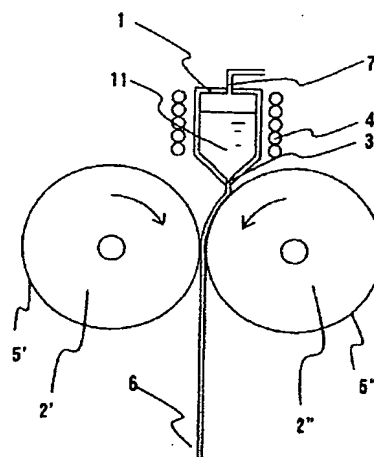
【符号の説明】

- 1 坩堝
- 2 ロール
- 3 スリット
- 4 高周波誘導加熱器
- 5 ロール面
- 6 箔
- 7 ガス加圧口
- 8 ロールの中心軸
- 9 ロール面上の第 1 の地点
- 1 0 ロール面上の第 2 の地点
- 1 1 熔湯（溶融物）

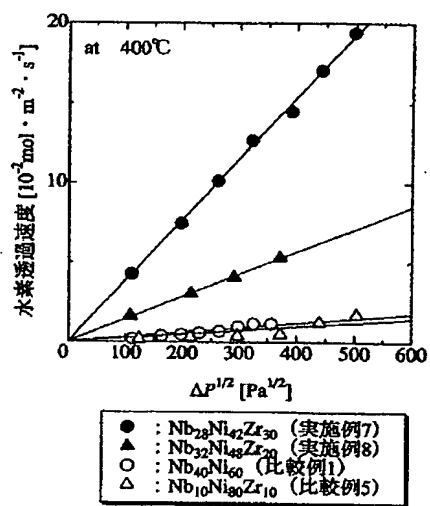
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

C 0 1 B 3/56

F I

B 2 2 D 11/06 3 6 0 C

C 0 1 B 3/56 Z

テーマコード (参考)

(72) 発明者 井上 明久

宮城県仙台市青葉区川内元支倉 3 5 番地 川内住宅 1 1 - 8 0 6

(72) 発明者 木村 久道

宮城県亘理郡亘理町荒浜字藤平橋 4 4 - 3

(72) 発明者 山浦 真一

宮城県仙台市青葉区川内亀岡町 6 6 - 2 0 - 2 0 6

(72) 発明者 西田 元紀

京都府京都市山科区勧修寺西栗栖野町 2 6 0

(72) 発明者 大河内 均

京都府京都市山科区西野山百々町 2 4 6 - 2 3

(72) 発明者 新保 洋一郎

京都府京都市北区紫野門前町 5 6 - 3 2 0 4 号

F ターム (参考) 4D006 GA41 MA03 MB03 MB20 MC02X NA21 PB66 PC01 PC80

4E004 DB02 DB03 NB07 NC09 TA01

4G140 FA06 FB04 FC01 FE01